

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 19120051301858

UDC\_\_\_\_\_

厦门大学理学硕士学位论文

内嵌金属富勒烯结构和电子性质的理论研究

**The Structures and Electronic Properties of Endohedral**

**Metallofullerenes: A Theoretical Investigation**

吴 欣

指 导 教 师: 吕 鑫 教 授

申 请 学 位: 理 学 硕 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

研 究 方 向: 量 子 化 学

论文提交日期: 2008 年 6 月

论文答辩日期: 2008 年 6 月

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: 吴 玮 教授

论 文 评 阅 人: 曹泽星 教授

徐 昕 教授

厦门大学化学系

2008 年 6 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：吴欣

2008 年 6 月 25 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在      年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：吴      欣      日期：2008 年 6 月 25 日

导师签名：吕      鑫      日期：2008 年 6 月 25 日

## 摘要

内嵌金属富勒烯 (Endohedral Metallofullerenes) 是一类将金属原子或者含有金属原子的团簇包裹在富勒烯碳笼中的化合物。近几年来, 因其分子结构和性质的特殊性, 内嵌金属富勒烯的研究得到了广泛的关注。迄今为止, 已经有各种各样不同大小的内嵌金属富勒烯被合成出来。但是, 由于内嵌金属富勒烯在实验合成中存在着诸多困难, 例如: 产量低, 产物复杂, 无法得到好的单晶等等, 大量分离到的内嵌金属富勒烯的结构无法确定。确定这些内嵌金属富勒烯的结构对其光电性质、磁学性质和化学反应的研究以及挖掘其潜在的应用前景都起着重要的作用。

本文基于富勒烯的拓扑结构, 利用量子化学计算, 系统地研究了一系列重要的内嵌金属富勒烯的结构和电子性质。研究结果总结如下:

一、 $\text{Sc}_2\text{C}_{70}$ :  $\text{Sc}_2\text{C}_{70}$  的结构不是  $\text{Sc}_2@\text{C}_{70}$ , 而是  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{68}$ 。其稳定的电子态是  $(\text{Sc}^{3+})_2(\text{C}_2)^{2-}@\text{C}_{68}^{4-}$ 。

二、 $\text{M}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ):  $\text{M}_2\text{C}_{80}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) 系列内嵌金属富勒烯的结构不是先前推测的  $\text{M}_2@\text{C}_{80}$ , 而是  $\text{M}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$ 。其稳定的电子态是  $(\text{M}^{4+})_2(\text{C}_2)^{2-}@\text{C}_{78}^{6-}$ 。

三、 $\text{U}_2@\text{C}_{60}$ :  $\text{U}_2@\text{C}_{60}$  的基态是  $\text{U}_2@\text{C}_{60} (D_{3d}, {}^7\text{A}_{2u})$ 。其中内嵌的  $\text{U}_2$  团簇具有六重双中心单电子的  $\text{U-U}$  多重键。此外,  $\text{U-U}$  的成键类型为  $(5f\pi_u)^2(5f\sigma_g)^1(5f\delta_g)^2(5f\phi_u)^1$ 。

四、 $\text{Sc}_2\text{C}_{2n}$  ( $30 \leq n \leq 43$ ) 的结构规则: i) 稳定的  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{2n-2}$  和  $\text{Sc}_2@\text{C}_{2n}$  异构体会分别采取  $(\text{Sc}^{3+})_2(\text{C}_2)^{2-}@\text{C}_{2n-2}^{4-}$  和  $(\text{Sc}^{3+})_2@\text{C}_{2n}^{6-}$  的电子态; ii) 具有较小碳笼的  $\text{Sc}_2\text{C}_{2n}$  ( $2n = 60, 62, 64, 68$ ) 是不稳定的, 很难在实验中合成并且分离出来; iii) 除了  $\text{Sc}_2\text{C}_{70}$  会采取  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{68}$  的结构外, 中等大小的  $\text{Sc}_2\text{C}_{2n}$  ( $2n = 66, 72 - 82$ ) 会采取  $\text{Sc}_2@\text{C}_{2n}$  的结构, 而比较大的  $\text{Sc}_2\text{C}_{2n}$  ( $2n \geq 84$ ) 会倾向于采取  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{2n-2}$  的结构。

**关键词:** 内嵌金属富勒烯 富勒烯结构 量子化学计算

## Abstract

Endohedral metallofullerenes (EMFs) are fullerene-based derivatives that have a metal atom or metal-containing cluster inside hollow fullerene cages. Due to their unique electronic structures, EMFs have attracted wide interests in the past two decades. However, structural determinations of EMFs are still quite a challenge because of low yields in Krätschmer-Huffman arc-discharge reactions, difficulties in separations and purifications, complicated and low signal-to-noise  $^{13}\text{C}$  NMR spectra and lacks of suitable single crystals for X-ray diffraction analyses *et al.* It's an essential issue of determining the structures of EMFs in order to understand their optical, magnetic and chemical properties for the potential applications.

Based on the fullerene topology, we carried out systematic investigations on structures and electronic properties of EMFs by means of quantum chemical computations. The results are summarized as follows:

1.  $\text{Sc}_2\text{C}_{70}$ :  $\text{Sc}_2\text{C}_{70}$  takes the form of  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{68}$ , but not  $\text{Sc}_2@\text{C}_{70}$ . Its formal charge state can be described as  $(\text{Sc}^{3+})_2(\text{C}_2)^{2-}@\text{C}_{68}^{4-}$ .
2.  $\text{M}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ): Structures of the  $\text{M}_2\text{C}_{80}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) series are  $\text{M}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$  instead of previous assigned  $\text{M}_2@\text{C}_{80}$ . The formal charge states of these dimetallic carbide endofullerenes are  $(\text{M}^{4+})_2(\text{C}_2)^{2-}@\text{C}_{78}^{6-}$ .
3.  $\text{U}_2@\text{C}_{60}$ : The ground state of  $\text{U}_2@\text{C}_{60}$  is  $\text{U}_2@\text{C}_{60}$  ( $D_{3d}, {}^7\text{A}_{2u}$ ). The encapsulated  $\text{U}_2$  cluster has a sixfold ferromagnetically coupled one-electron-two-center U-U bond with the electronic configuration of  $(5f\pi_u)^2(5f\sigma_g)^1(5f\delta_g)^2(5f\phi_u)^1$ .
4. Structural rules of  $\text{Sc}_2\text{C}_{2n}$  ( $30 \leq n \leq 43$ ): i) formal charge states for the most stable  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{2n-2}$  and  $\text{Sc}_2@\text{C}_{2n}$  are  $(\text{Sc}^{3+})_2(\text{C}_2)^{2-}@\text{C}_{2n-2}^{4-}$  and  $(\text{Sc}^{3+})_2@\text{C}_{2n}^{6-}$ , respectively; ii)  $\text{Sc}_2\text{C}_{2n}$  with small fullerenes ( $2n = 60, 62, 64, 68$ ) are unstable in experiments; iii) except for  $\text{Sc}_2\text{C}_{70}$ ,  $\text{Sc}_2\text{C}_{2n}$  with medium ( $2n = 66, 72 - 82$ ) and large ( $2n \geq 84$ ) cages prefer  $\text{Sc}_2@\text{C}_{2n}$  and  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{2n-2}$  structures, respectively.

**Keywords:** endohedral metallofullerene fullerene structure quantum chemical computation

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第 一 章 绪 论.....	1
§ 1.1 内嵌金属富勒烯的研究介绍.....	1
§ 1.1.1 内嵌金属富勒烯的结构特点.....	2
§ 1.1.2 内嵌金属富勒烯结构确定的困难.....	5
§ 1.2 富勒烯的拓扑结构.....	7
§ 1.2.1 富勒烯多面体.....	7
§ 1.2.2 富勒烯多面体二图.....	9
§ 1.2.3 富勒烯多面体的产生.....	10
§ 1.2.4 螺旋猜想和螺旋算法.....	11
§ 1.2.5 富勒烯二图矩阵和链接矩阵.....	14
§ 1.3 富勒烯数据库程序的结构图.....	15
§ 1.4 本文的工作.....	16
参考文献.....	17
第 二 章 $\text{Sc}_2\text{C}_{70}$ 的结构和电子性质.....	21
§ 2.1 简介.....	21
§ 2.2 计算方法.....	21
§ 2.3 结果和讨论.....	21
§ 2.4 本章小结.....	27
参考文献.....	28
第 三 章 $\text{M}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$ ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) 的结构和电子性质.....	31
§ 3.1 简介.....	31
§ 3.2 计算方法.....	31
§ 3.3 结果和讨论.....	32
§ 3.3.1 $\text{Ti}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$ .....	32
§ 3.3.2 $\text{Hf}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$ .....	33
§ 3.3.3 $\text{Zr}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$ .....	34

§ 3.4 本章小结 .....	36
参考文献 .....	38
<b>第 四 章 <math>U_2@C_{60}</math> 的结构和电子性质 .....</b>	<b>40</b>
§ 4.1 简介 .....	40
§ 4.2 计算方法 .....	40
§ 4.3 结果和讨论 .....	41
§ 4.3.1 $U_2@C_{60} (I_h)$ 的稳定结构和电子态 .....	41
§ 4.3.2 $U_2@C_{60} (I_h)$ 的 U-U 多重键 .....	44
§ 4.3.3 基于非 IPR $C_{60}$ 异构体的 $U_2@C_{60}$ 的结构和稳定性 .....	48
§ 4.4 本章小结 .....	49
参考文献 .....	51
<b>第 五 章 <math>Sc_2C_{2n} (30 \leq n \leq 43)</math> 的结构规则 .....</b>	<b>56</b>
§ 5.1 简介 .....	56
§ 5.2 计算方法 .....	58
§ 5.3 结果和讨论 .....	58
§ 5.3.1 $C_{2n}^{q-} (q = 4, 6; 30 \leq n \leq 35)$ 的结构和稳定性 .....	58
§ 5.3.2 $Sc_2C_{2n} (n = 60, 66, 70)$ 的结构和稳定性 .....	61
§ 5.3.3 $Sc_2C_{2n} (36 \leq n \leq 39)$ 的结构和稳定性 .....	67
§ 5.3.4 $Sc_2C_{2n}$ 的结构和稳定性的变化规律 .....	81
§ 5.4 本章小结 .....	85
参考文献 .....	86
论文发表情况 .....	93
致 谢 .....	94

## 第一章 绪论

### § 1.1 内嵌金属富勒烯的研究介绍

富勒烯是一类具有球状中空结构的碳笼分子<sup>[1]</sup>。其空腔可以达到纳米的数量级 ( $10^{-9}$  m)，而且体积可以随着碳笼的大小而改变。例如， $C_{60}$  ( $I_h$ ) 分子中的空腔大约是  $0.4\text{\AA}$ <sup>[1]</sup>。所以，很自然的可以想到在其中的空腔内加入原子或者原子团簇就可以改变整个富勒烯分子的性质。内嵌金属富勒烯就是将含有金属原子的团簇填充到富勒烯空笼中的一类富勒烯衍生物<sup>[2]</sup>。内嵌金属富勒烯的研究在近年来引起了人们非常大的兴趣，主要是因为当富勒烯的碳笼中嵌入了金属原子或金属原子团簇后，金属原子的电子会转移到富勒烯碳笼上。最终，整个分子的光电性质和磁学性质都会发生巨大的变化，这就给内嵌金属富勒烯在材料和生命领域带来潜在的应用价值。

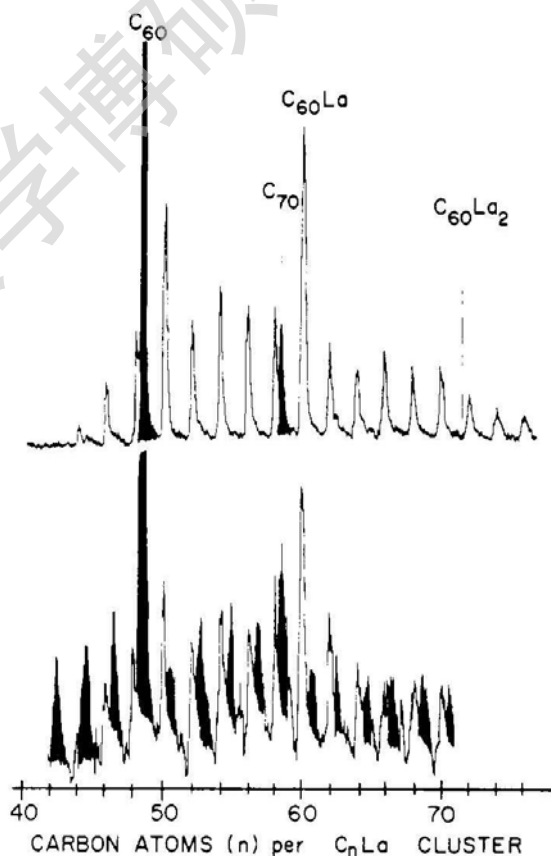


图 1.1 激光蒸发的含镧石墨片产生的  $LaC_n$  和  $C_n$  团簇的飞行时间质谱。



### § 1.1.1 内嵌金属富勒烯的结构特点

用激光蒸发石墨的方法, Kroto 等人在 1985 年第一次检测到了  $C_{60}$  ( $I_h$ ) 分子<sup>[1]</sup>。在随后的激光蒸发包裹有  $LaCl_2$  的石墨棒的实验中, 他们在质谱上观测到了一系列的  $LaC_n^+$  分子离子峰 (图 1. 1), 其中丰度最高的是  $LaC_{60}$ 。他们推测  $LaC_{60}$  的结构可能是一个 La 原子嵌入到  $C_{60}$  ( $I_h$ ) 的笼中。进一步的实验发现  $LaC_{60}^+$  不和  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $NO$  或者  $NH_3$  的分子束发生反应。初步证明了质谱中观测到  $LaC_{60}$  具有  $C_{60}$  碳笼包裹 La 原子的内嵌结构 (记为  $La@C_{60}$ )<sup>[3]</sup>。

在 1990 年, Krätschmer 等人用直流电弧放电的方法实现了  $C_{60}$  分子的宏量合成<sup>[4]</sup>。随后用类似的技术, 内嵌金属富勒烯的宏量合成也成为现实<sup>[2]</sup>。但是令人意外的是最初在质谱中观测到丰度最高的  $La@C_{60}$  并没有从碳灰中分离出来, 最主要的镧富勒烯产物是  $La@C_{82}$ <sup>[5]</sup>。据此, 研究者猜测  $La@C_{60}$  分子在通常状态下对于空气和水是不稳定的。这也就是内嵌金属富勒烯化学中所谓的“ $La@C_{60}$  之谜”。

接下来的一系列实验和理论计算使得人们对于内嵌金属富勒烯的独特结构和电子性质有了更深刻的认识。1992 年, Johnson 等人用电子自旋共振 (ESR) 的方法研究了  $La@C_{82}$  分子中镧原子的电子态<sup>[6]</sup>。ESR 的精细分裂谱线分析表明在  $La@C_{82}$  中, 镧原子有 3 个电子转移到  $C_{82}$  的笼上, 其氧化态是 +3。所以  $La@C_{82}$  的电子态可以描述为  $La^{3+}@C_{82}^{3-}$ 。关于  $La@C_{82}$  的理论计算<sup>[7]</sup> 和其衍生物的 ESR 谱图也都支持了  $La^{3+}@C_{82}^{3-}$  的电子态<sup>[8]</sup>。1995 年,  $Y@C_{82}$  的 X 光粉末衍射实验第一次揭示了金属原子钇包裹在  $C_{82}$  的笼中并且在室温下会沿着碳笼内壁快速运动的物理图像<sup>[9]</sup>。此外, 对于  $Y@C_{82}$  分子的电子密度分析表明其电子态是  $Y^{3+}@C_{82}^{3-}$ , 即内嵌的钇原子向  $C_{82}$  转移了 3 个电子。

随后, 各种不同的双金属和多金属内嵌富勒烯相继被分离出来。例如:  $La_2@C_{80}$ <sup>[10]</sup>,  $Sc_3N@C_{68}$ <sup>[11]</sup>,  $Sc_2C_2@C_{82}$ <sup>[12]</sup>,  $Sc_3N@C_{80}$ <sup>[13]</sup>,  $Sc_3C_2@C_{80}$ <sup>[14]</sup> 和  $Tb_3N@C_{84}$ <sup>[15]</sup> 等等 (图 1. 2)。迄今为止, 已经有大约 100 种不同的内嵌金属富勒烯被合成出来了<sup>[16]</sup>。

综合分析所有合成并且分离出来的内嵌金属富勒烯, 他们在结构上有两个很明显的特点:

(一) 从内嵌金属原子来看, 内嵌金属富勒烯中包裹的金属原子集中在第

2, 3, 4 族或者镧系、锆系元素。高效液相色谱的分离实验表明内嵌金属富勒烯的产率随金属元素族数的升高呈现指数衰减。研究者们猜测这种现象可能和内嵌金属富勒烯在电弧放电时的形成机理有关系<sup>[17]</sup>。

此外，在室温下内嵌金属富勒烯中金属团簇在碳笼空腔内的位置是动态变化的。由于这种分子内的动力学效应，整个分子在  $^{13}\text{C}$  NMR 实验中表现的对称性与空碳笼的对称性将是一致的。 $^{13}\text{C}$  核磁共振实验的吸收峰数目<sup>[18]</sup>，X 射

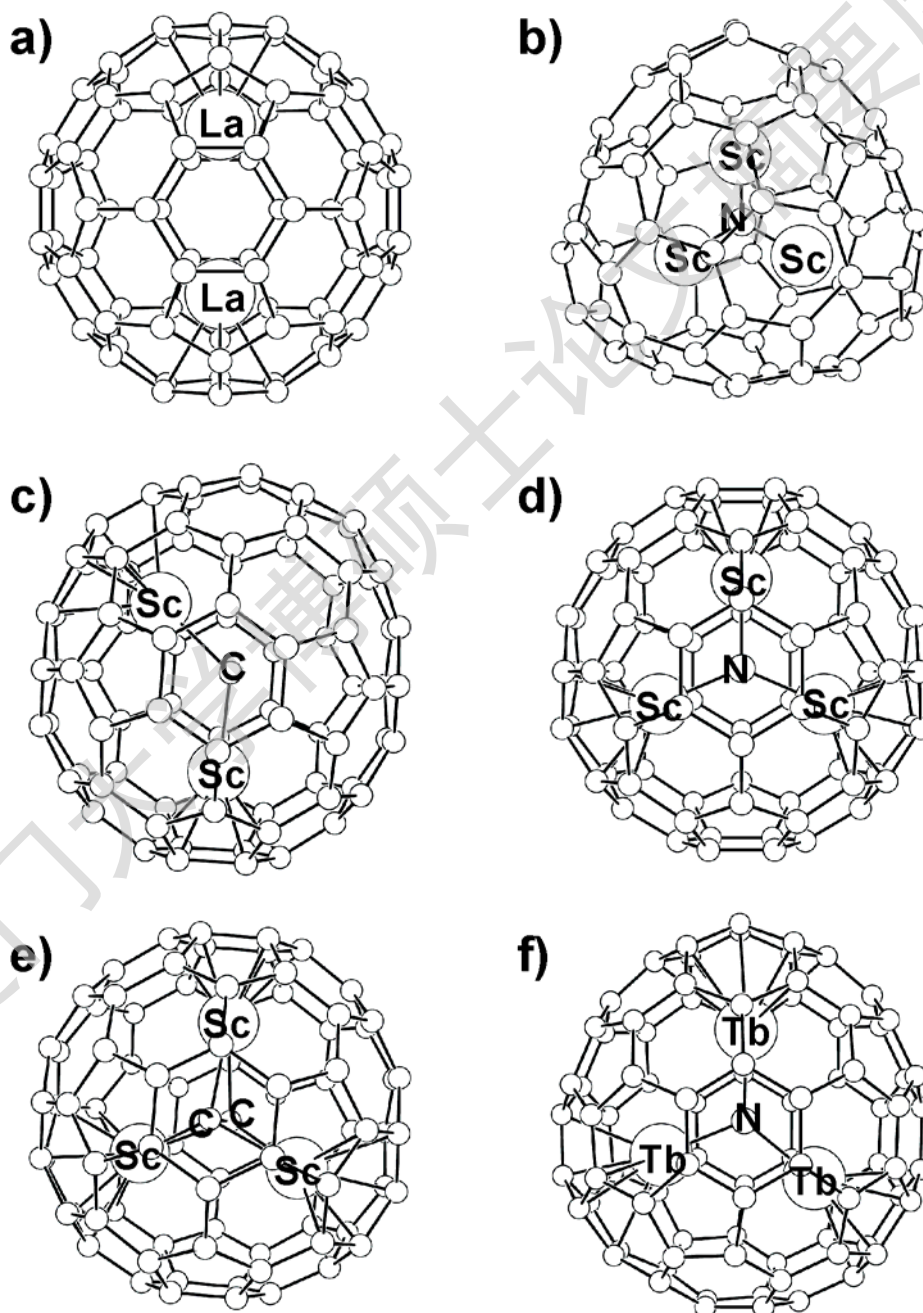


图 1.2 a)  $\text{La}_2@C_{80}$ ， b)  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{68}$ ， c)  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ ， d)  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ ， e)  $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$  和 f)  $\text{Tb}_3\text{N}@C_{84}$  的结构。

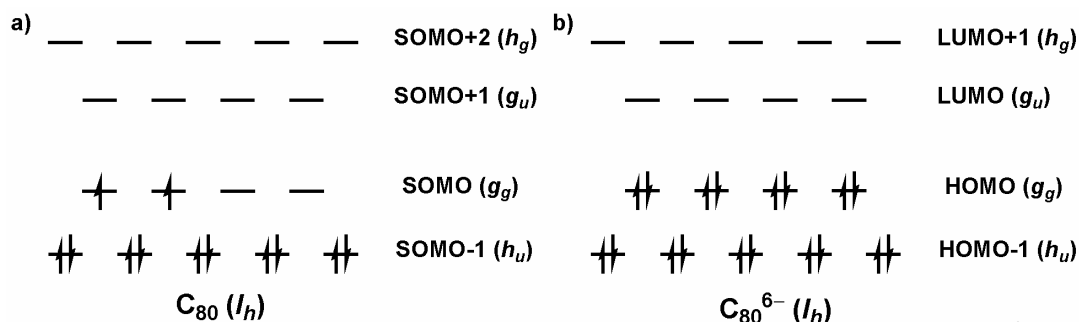


图 1.3 a) 中性 C<sub>80</sub> (I<sub>h</sub>) 和 b) C<sub>80</sub><sup>6-</sup> (I<sub>h</sub>) 的前线分子轨道示意图。SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital), HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 和 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 分别是指单电子占据分子轨道, 最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道。

线单晶衍射<sup>[19]</sup>和粉末衍射实验<sup>[20]</sup>的电子密度分布以及理论计算都证实了这种金属富勒烯中内嵌团簇的动力学行为<sup>[21]</sup>。例如: 根据<sup>129</sup>La 和<sup>13</sup>C 的核磁共振实验和理论计算, 镧原子在 La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> 中的运动势垒大约为 5 kcal/mol<sup>[22]</sup>。

(二) 从外部的碳笼来看, 很多不稳定的富勒烯由于包裹了金属原子或者原子簇而变得稳定, 最终在实验中被合成和分离出来。有两类代表性的富勒烯属于这种情况: 一类是不满足“孤立五元环规则”的碳笼, 另一类是满足该规则但是具有开壳层电子结构的碳笼。

稳定的富勒烯碳笼结构要遵守所谓的“孤立五元环规则”(Isolated Pentagon Rule, IPR)。孤立五元环规则指出在稳定的富勒烯中, 所有的五元环应该被六元环所围绕, 即稳定的富勒烯不会含有相邻五元环的结构<sup>[23]</sup>。符合 IPR 规则的最小富勒烯就是 C<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>)。由于处于相邻五元环上的碳原子在几何结构方面张力过大, 并且在电子结构方面具有类辛烯的 8- $\pi$  反芳香性片断, 所以, 含有相邻五元环结构的富勒烯通常具有很高的反应活性。Sc<sub>3</sub>N@C<sub>68</sub> 就是通过内嵌 Sc<sub>3</sub>N 团簇来稳定含有相邻五元环富勒烯 C<sub>68</sub> 的一个例子 (图 1. 2)。在 Sc<sub>3</sub>N@C<sub>68</sub> 中, 金属原子靠近相邻五元环上的碳原子, 电子从金属原子上转移到相邻的五元环上, 最终能够使不满足 IPR 规则的 C<sub>68</sub> 富勒烯碳笼得到稳定。

有些满足 IPR 规则的富勒烯碳笼也不能稳定存在, 它们在理论上具有极为狭窄的 HOMO-LUMO 能隙或是开壳层基态电子结构。最具代表性的例子是 C<sub>80</sub> (I<sub>h</sub>)<sup>[24]</sup>。图 1. 3a 给出了中性 C<sub>80</sub> (I<sub>h</sub>) 分子的前线分子轨道, 其基态是三重

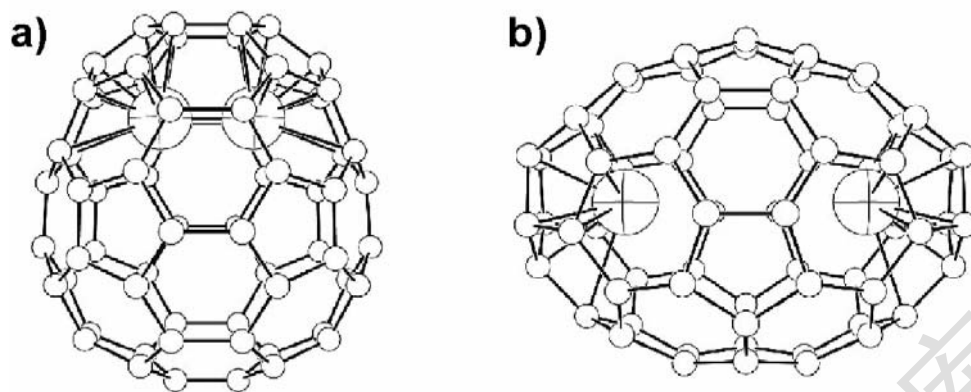


图 1.4  $\text{Sc}_2\text{C}_{66}$  的可能结构。a) Shinohara 等人推测的  $\text{Sc}_2\text{C}_{66}$  结构是  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (#4348); b) Nagase 等人推测的  $\text{Sc}_2\text{C}_{66}$  结构是  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (#4059)。其中内嵌的 Sc 原子用八分球表示。

态, 所以在实验中是无法分离出来中性的  $\text{C}_{80}$  ( $I_h$ )。然而,  $\text{C}_{80}^{6-}$  ( $I_h$ ) 具有稳定的闭壳层电子结构 (图 1.3b)。此外, 实验中大量合成得到的  $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  ( $I_h$ ) ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Gd}, \text{Lu}$ )<sup>[25]</sup> 在表观上都具有  $(\text{M}^{3+})_3\text{N}^{3-}@\text{C}_{80}^{6-}$  的电子结构。因此, 这充分的证明了  $\text{C}_{80}^{6-}$  ( $I_h$ ) 具有很好的稳定性。

综上所述, 用金属原子或者原子簇内嵌的方法可以稳定这两类通常状态下不稳定的富勒烯。

### § 1.1.2 内嵌金属富勒烯结构确定的困难

大多数稳定的内嵌金属富勒烯的碳笼结构和中性富勒烯空笼是不同的。这种碳笼结构上的差别给内嵌金属富勒烯带来了更加奇特的光电性质和磁学性质。但是, 由于内嵌金属富勒烯在实验上的产率低, 分离纯化困难, 不易培养单晶和  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱图复杂等诸多问题, 大部分合成和分离出来的内嵌金属富勒烯的结构无法得到很好的表征和明确的确定。此外, 不同课题组对于同一种内嵌富勒烯分子也会给出截然不同的结构。因此, 合成出的大量内嵌金属富勒烯的结构存在争议。

如图 1.4a 所示, Shinohara 等人<sup>[10]</sup> 通过  $^{13}\text{C}$  核磁共振和同步 X 光粉末衍射实验推测  $\text{Sc}_2\text{C}_{66}$  的结构为  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (#4348)<sup>[26]</sup>, 其电子态为  $(\text{Sc}_2)^{2+}@\text{C}_{66}^{2-}$ <sup>[27]</sup>。但是, Nagase 等人通过理论计算推测  $\text{Sc}_2\text{C}_{66}$  的结构为  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (#4059), 电子态为  $(\text{Sc}^{3+})_2@\text{C}_{66}^{6-}$ <sup>[28]</sup>。此外,  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (#4348) 和  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (#4059) 中的内嵌  $\text{Sc}_2$  团簇在结构上也存在明显的差别。 $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (#4348) 中的 Sc-Sc 键长

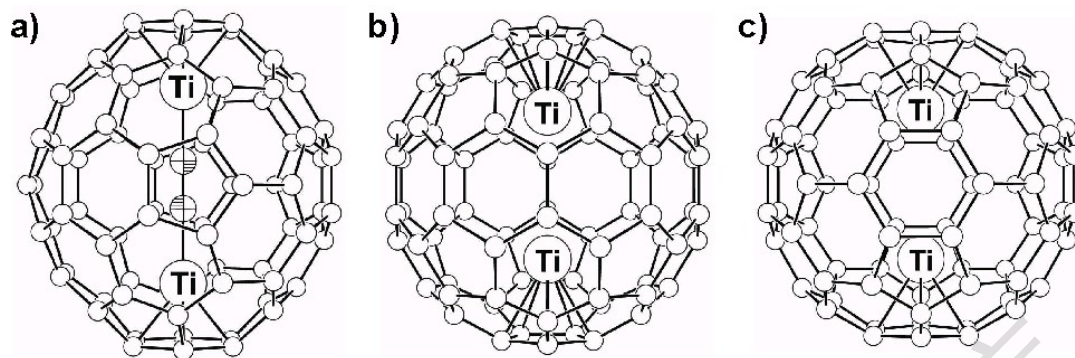


图 1.5  $\text{Ti}_2\text{C}_{80}$  的可能结构。a) 吕鑫和 Yumura 等人推测的  $\text{Ti}_2\text{C}_{80}$  是  $\text{Ti}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$ ；b) 和 c) Shinohara 等人推测的  $\text{Ti}_2\text{C}_{80}$  是  $\text{Ti}_2@\text{C}_{80} (D_{5h})$  和  $\text{Ti}_2@\text{C}_{80} (I_h)$  的混合物。 $\text{Ti}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$  中内嵌的碳原子用阴影八分球表示。

是  $2.87 \text{ \AA}$ ，而在  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (# 4059) 中的 Sc-Sc 键长是  $4.93 \text{ \AA}$ 。这些不同的 Sc-Sc 键长意味着在  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (# 4348) 中内嵌的  $\text{Sc}_2$  团簇存在化学成键，而  $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$  (# 4059) 中内嵌的 Sc 原子是彼此分离的，不存在化学成键。

2001 年，Shinohara 等人通过电子能量损失谱 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) 和  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱图推测实验中分离出来的  $\text{Ti}_2\text{C}_{80}$  是  $\text{Ti}_2@\text{C}_{80} (D_{5h})$  和  $\text{Ti}_2@\text{C}_{80} (I_h)$  的混合物 (图 1.5 b 和 c) <sup>[29]</sup>。随后不久，吕鑫 <sup>[30]</sup> 和 Yumura <sup>[31]</sup> 等人通过理论计算和高分辨电子透射显微镜 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM) 推测  $\text{Ti}_2\text{C}_{80}$  的结构是  $\text{Ti}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$

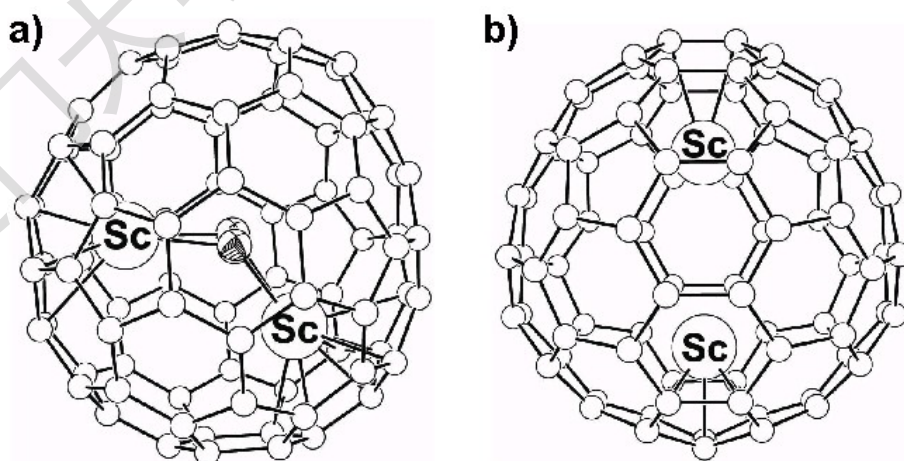


图 1.6  $\text{Sc}_2\text{C}_{84} \text{ (III)}$  的可能结构。a) Akasaka 等人推测的  $\text{Sc}_2\text{C}_{84} \text{ (III)}$  结构是  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ ；b) Shinohara 等人推测的  $\text{Sc}_2\text{C}_{84} \text{ (III)}$  结构是  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ 。 $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  中内嵌的碳原子用阴影八分球表示。

(图 1. 5a), 其电子态为  $(\text{Ti}^{4+})_2(\text{C}_2)^{2-}@\text{C}_{78}^{6-}$ 。

在 1996 年, Shinohara 等人报道了  $\text{Sc}_2\text{C}_{84}$  (III) 的合成和分离<sup>[32]</sup>。并且根据其  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图 (10 条全强度和 1 条半强度信号) 推测  $\text{Sc}_2\text{C}_{84}$  (III) 的结构是  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ , 其电子态是  $(\text{Sc}^{3+})_2@\text{C}_{84}^{6-}$  (图 1. 6b)。随后人们也利用理论计算<sup>[33]</sup>和同步辐射 X 光粉末衍射<sup>[34]</sup>等手段研究了  $\text{Sc}_2\text{C}_{84}$  (III) 的结构和性质。在 2006 年, Akasaka 等人再次报道了  $\text{Sc}_2\text{C}_{84}$  (III) 的合成, 分离和其  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图<sup>[35]</sup>。然而, 这次的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图和十年前的谱图完全不同。他们一共观测到了 17 条  $^{13}\text{C}$  NMR 的吸收峰, 其中有 11 条是全强度, 5 条是半强度和 1 条是 1/6 强度。据此, Akasaka 等人推测  $\text{Sc}_2\text{C}_{84}$  (III) 的结构是  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  (图 1. 6a)。2007 年, 根据  $\text{Sc}_2\text{C}_{84}$  (III) 衍生物单晶结构的解析, 进一步的理论计算以及  $^{45}\text{Sc}$  和  $^{13}\text{C}$  的核磁共振实验,  $\text{Sc}_2\text{C}_{84}$  (III) 的结构被确定为  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ , 其电子态是  $(\text{Sc}^{3+})_2\text{C}_2^{2-}@\text{C}_{82}^{4-}$ <sup>[36]</sup>。此外, 在  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$  中的  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  团簇呈现折叠的 V 型弯曲结构, 而不是  $\text{Ti}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$  分子中的直线形。

综上所述, 由于内嵌金属富勒烯在分子结构的表征和确定方面存在着众多争议, 结合使用富勒烯拓扑结构, 量子化学计算和已有的实验事实来解决内嵌金属富勒烯的结构问题就变得非常必要了。进一步来讲, 这种方法也是用来研究和揭示内嵌金属富勒烯独特的几何结构和电子性质的重要手段。

## § 1.2 富勒烯的拓扑结构

对于内嵌金属富勒烯结构研究的首要工作是建立一套系统的富勒烯结构理论来判断对于一个给定大小的富勒烯碳笼一共存在有多少种同分异构体, 以及这些同分异构体都具有怎样的拓扑结构特点。这些异构体的拓扑结构将会影响到所形成的内嵌金属富勒烯的稳定性, 对称性,  $^{13}\text{C}$  核磁共振以及红外和拉曼光谱<sup>[26]</sup>。

### § 1.2.1 富勒烯多面体

在富勒烯分子中, 碳原子之间不同的成键方式决定了富勒烯碳笼异构体的不同。从拓扑学的角度来看, 若碳原子用多面体的顶点来表示, 那么碳原子间的成键就可以用棱边来表示。进一步而言, 不同的富勒烯异构体就是在三维空间中不同的多面体。

欧拉定理阐述了任意三维多面体的顶点 ( $v$ )、棱边 ( $e$ ) 和平面 ( $f$ ) 的关系如

下:

$$v + f = e + 2 \quad (1.1)$$

对富勒烯异构体作如下假定:

- (1) 所有碳原子为  $sp^2$  杂化并且仅与周围最邻近的三个碳原子成  $\sigma$ -键;
- (2) 根据五元和六元环状共轭烯烃具有稳定的结构, 稳定的富勒烯分子中只可能存在五元环和六元环。

可以推得富勒烯多面体中的顶点数 ( $v$ ) 和平面数 ( $f$ ) 分别为:

$$\begin{aligned} v &= \frac{5p + 6h}{3} \\ f &= p + h = \frac{v}{2} + 2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

其中五元环和六元环的数目分别用  $p$  和  $h$  表示。不定方程 (1.2) 的唯一解是:

$$\begin{aligned} p &= 12 \\ h &= \frac{v}{2} - 10 \end{aligned} \quad (1.3)$$

所以, 对于任意的富勒烯 ( $C_n$ ) 来讲, 其中一定包含 12 个五元环和  $(\frac{n}{2} - 10)$  个六元环。

富勒烯多面体刚好属于 Goldberg 三价多面体的一个子集<sup>[37]</sup>。所以, 富勒

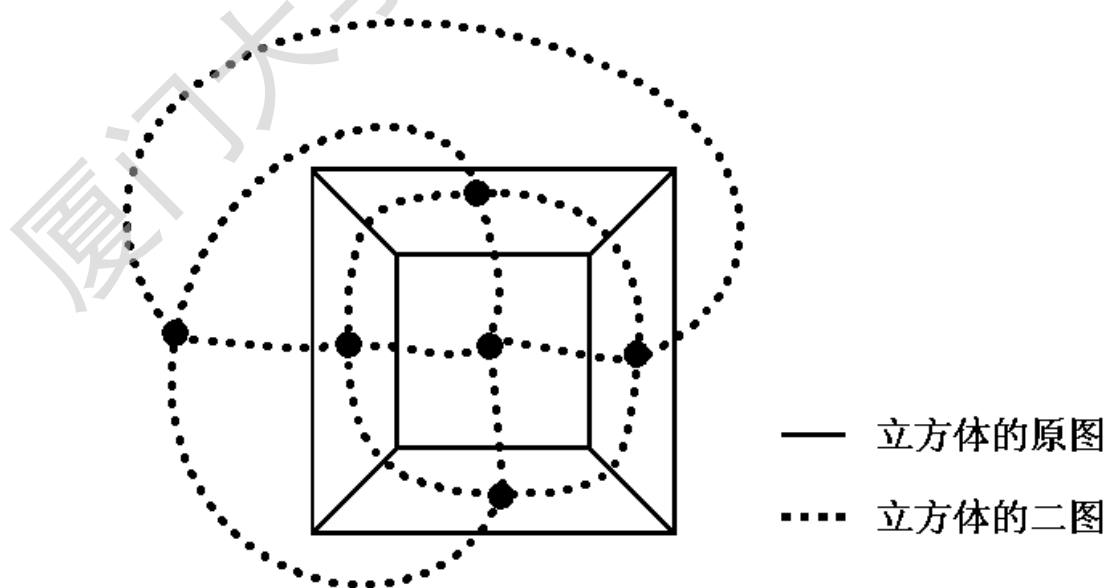


图 1.7 在二维空间内, 立方体的原图和其二图的示意图。



烯多面体具有如下的两个特点：

- (1) 富勒烯多面体一定具有至少 20 个顶点，但是  $C_{22}$  除外。具 22 个顶点的富勒烯多面体不存在；
- (2) 具有奇数顶点的富勒烯多面体不存在。因为其棱边数一定为整数

$$e = 3v/2。$$

最终，通过富勒烯多面体的定义和其性质研究可以将一个化学问题——富勒烯异构体的结构——转化为纯数学问题来解决。

### § 1.2.2 富勒烯多面体二图

多面体的二图是指将原图的顶点和面互相交换后所得到的新的多面体。根据欧拉定理，将顶点 ( $v$ ) 和平面 ( $f$ ) 互换后，多面体的棱边数目 ( $e$ ) 是保持不变的。图 1.7 演示了在二维空间内立方体的原图和其二图的关系。

除此以外，原图和其二图具有相同的对称性。图 1.8 分别展示了立方体和其二图——正八面体以及正十二面体和其二图——正二十面体的关系。很容易发现，立方体和正八面体都具有  $O_h$  的对称性，而正十二面体和正二十面体都

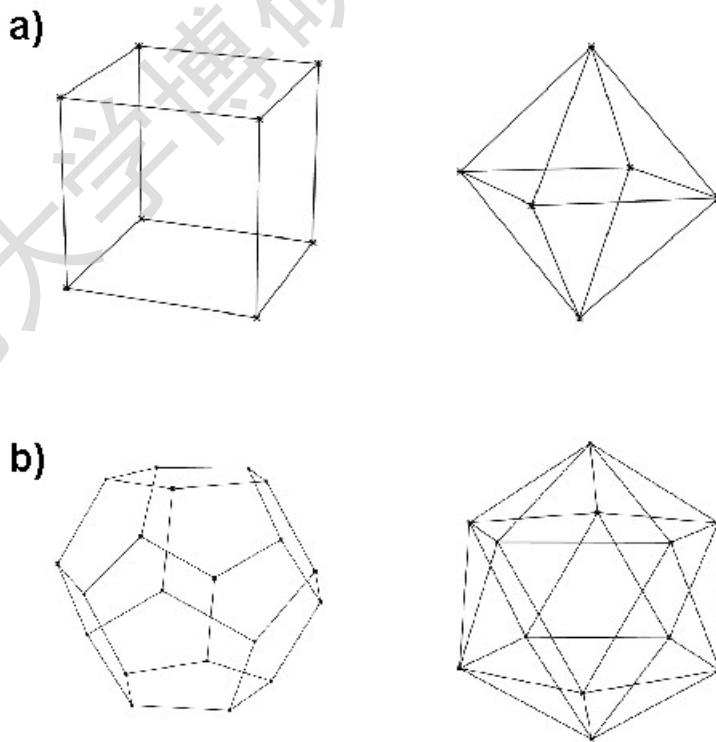


图 1.8 a) 立方体和其二图——正八面体以及 b) 正十二面体和其二图——正二十面体的结构关系。



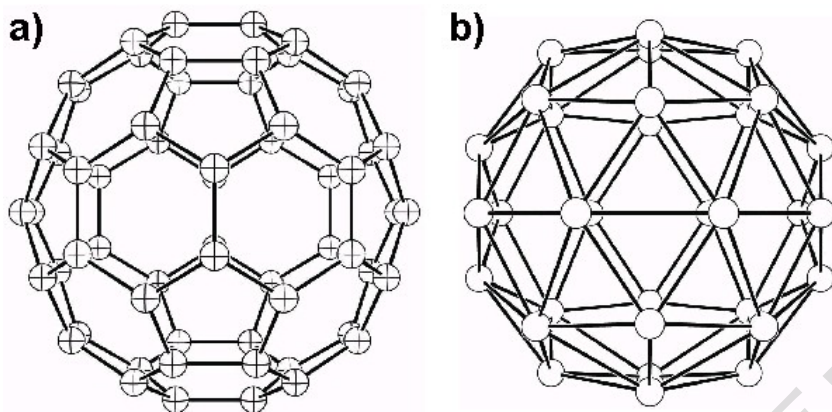


图 1.9 a) 富勒烯  $C_{60} (I_h)$  与 b) 其二图——正六十面体的结构关系图。 $C_{60} (I_h)$  中的碳原子用八分球表示，正六十面体的顶点对应于  $C_{60} (I_h)$  中的面，用空心圆球表示。

具有  $I_h$  的对称性。

富勒烯多面体的二图仅由三角形组成，这种特殊的多面体是  $\delta$ -多面体。它包含  $n$  个三角形面，12 个五价顶点和  $(\frac{n}{2}-10)$  个六价顶点。图 1.9 展示了富勒烯  $C_{60} (I_h)$  及其二图多面体的三维结构关系图。

富勒烯二图的重要性表现在所有富勒烯异构体的产生都是以其富勒烯二图为基础的。因为富勒烯二图是  $\delta$ -多面体，其中仅包含三角形面，所以富勒烯二图的产生是非常容易的。

最后，根据如下的两个原则就可以构建富勒烯多面体：

- (1) 富勒烯二图多面体中每三个相邻的顶点中心对应于富勒烯多面体中的一个顶点；
- (2) 富勒烯多面体中两个顶点相连的充要条件是其所关联的二图中的两组三角形面是相邻的。

### § 1.2.3 富勒烯多面体的产生

迄今为止，有很多算法可以用来产生富勒烯多面体，但是他们各自具有不同的适用环境。例如 Coxeter 方法可以快速的产生高对称性的富勒烯，但是对于低对称性富勒烯的产生效率非常低<sup>[38]</sup>。本文使用的螺旋算法<sup>[39]</sup>可以产生各种对称性的富勒烯多面体，但是它有两个不足：

- (1) 对于大的富勒烯多面体，螺旋算法效率不高。例如：当富勒烯多面

体的顶点数超过 200 时，即处理大于  $C_{200}$  的富勒烯分子时，螺旋算法的效率会骤然下降。

- (2) 螺旋算法的理论基础是螺旋猜想，而螺旋猜想的正确性并没有经过严格的数学证明。

尽管如此，螺旋算法依然是目前研究富勒烯异构体化学的最好方法。其一，目前几乎所有实验中分离出来的富勒烯及其衍生物的碳原子数目都小于 100。其二，当处理含有 100 个碳原子以内的富勒烯异构体时，用螺旋算法所给出的结果和用其他的富勒烯生成算法给出的结果完全一致，如：蛙跳法，Stone-Wales 重排法和  $C_2$  簇插入法等<sup>[40]</sup>。最后，由于螺旋算法直接处理富勒烯多面体的对称性以及各个平面之间的连接关系，所以各种富勒烯化学问题就很容易通过螺旋算法的扩展得到解决，例如：富勒烯分子的对称性， $^{13}C$  的核磁共振，红外和拉曼光谱以及化学反应活性等等。

#### § 1.2.4 螺旋猜想和螺旋算法

螺旋猜想可以用富勒烯多面体或者其二图多面体两种方式来表达。富勒烯二图多面体的表达方式更易于在计算机上实现程序化，而富勒烯多面体的表达方式则更易于描述和理解。

**螺旋猜想：**富勒烯多面体的平面可以被分解成一个连续的共边五边形和六边形的螺旋链。在这个螺旋链上，从第三个平面开始满足以下关系：

- (1) 任何平面一定和它前面直接相邻的平面共享棱边；
- (2) 任何平面一定和它前面第一个还没有闭合的平面共享棱边。

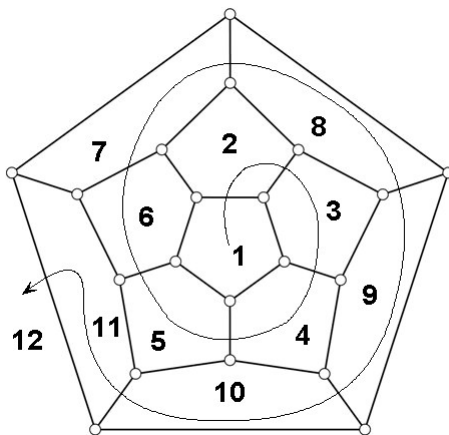


图 1.10 富勒烯  $C_{20} (I_h)$  的 Schlegel 图及其螺旋链。

图 1.10 给出了  $C_{20}(I_h)$  的螺旋链。根据螺旋猜想除了  $C_{20}(I_h)$  中的前两个五元环通过各自的第一条棱边相邻外，其余各个面的连接关系如表 1.1 所示。

这种螺旋链接关系在计算机中可以通过二维数组来描述。例如：数组  $\text{connect}(\text{face\_i}, \text{rim}(\text{face\_i})) = \text{face\_j}$  表示第  $i$  个平面 ( $\text{face\_i}$ ) 通过棱边 ( $\text{rim}(\text{face\_i})$ ) 连接了第  $j$  个平面 ( $\text{face\_j}$ )。

基于螺旋猜想的螺旋算法能够很容易的解决富勒烯异构体的结构问题。螺旋算法一共分三步完成：

**第一步：将富勒烯多面体的三维结构转换为一维的富勒烯螺旋链。**

富勒烯多面体的一维螺旋链可以用其五边形和六边形的排列关系来表示。

**表 1.1** 富勒烯  $C_{20}(I_h)$  中的螺旋链接关系表。

平面序号	棱边序号	前一平面序号/ 棱边序号	棱边序号	未闭合平面序号/ 棱边序号
3	1	2/2	2	1/2
4	1	3/3	2	1/3
5	1	4/3	2	1/4
6	1	5/3	2 3	1/5 2/3
7	1	6/4	2	2/4
8	1	7/3	2 3	2/5 3/4
9	1	8/4	2 3	3/5 4/4
10	1	9/4	2 3	4/5 5/4
11	1	10/4	2 3 4	5/5 6/5 7/4
12	1	11/5	2 3 4 5	7/5 8/5 9/5 10/5



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库